

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-352862

(43)Date of publication of application : 24.12.1999

(51)Int.Cl.

G03H 1/02  
C30B 29/30  
G03C 1/725  
G11C 13/04

(21)Application number : 10-161669

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP  
<NTT>

(22)Date of filing : 10.06.1998

(72)Inventor : IMAI YOSHIYUKI  
YAGI IKUTAKE

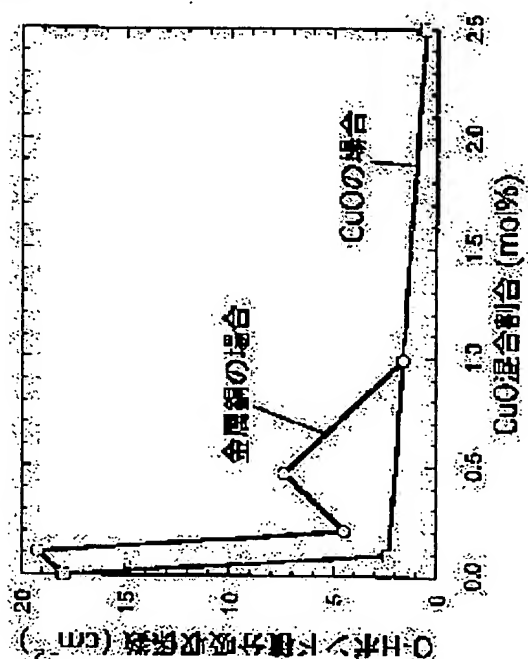
## (54) FORMATION OF HOLOGRAM RECORDING MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To surely incorporate hydrogen ions in a crystal by forming oxygen vacancies in an optical crystal and after that, absorbing steam.

SOLUTION: The oxygen vacancies are formed in optical crystal and after that steam is absorbed. Specifically, a single crystal is grown from the mixture prepared by adding granules of metal copper into a raw material for growing pure potassium tantalate niobate. The resultant perovskite type single crystal keeps high hydrogen ion concentration in the larger adding quantity than that of CuO, though there is a tendency to decrease the hydrogen ion concentration with the increase of the adding quantity. This means that excess oxygen vacancies are formed in the potassium tantalate niobate single crystal growing by oxygen deficiency when metal copper is used as the raw material in stead of CuO.

Hydrogen ions are incorporated into the crystal so that steam in ambient air enters the oxygen vacancies at the time of cooling to a room temp. after the growth of the crystal. Then, hydrogen ions are surely incorporated into the crystal.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3476059

[Date of registration] 26.09.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-352862

(43) 公開日 平成11年(1999)12月24日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

G 0 3 H 1/02

G 0 3 H 1/02

C 3 0 B 29/30

C 3 0 B 29/30

C

G 0 3 C 1/725

G 0 3 C 1/725

G 1 1 C 13/04

G 1 1 C 13/04

C

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-161669

(22) 出願日 平成10年(1998) 6月10日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

(72) 発明者 今井 欽之

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本

電信電話株式会社内

(72) 発明者 八木 生剛

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本

電信電話株式会社内

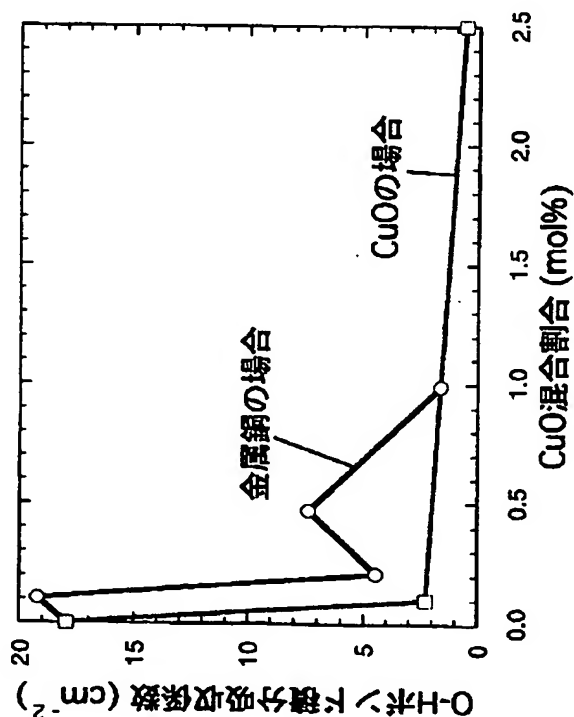
(74) 代理人 弁理士 光石 俊郎 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ホログラム記録材料の作製方法

(57) 【要約】

【課題】 ホログラム記録材料の作製方法にあって、水素原子核である水素イオンを光学結晶に確実に含ませるようにした。

【解決手段】 光学結晶中に酸素空孔を生成し、その後水蒸気を吸収させる熱処理をしたものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 タンタル、ニオブ、カリウム、酸素を主成分としてペロブスカイト型の結晶構造を持つ光学結晶を用いたホログラム記録材料の作製方法において、前記光学結晶中に酸素空孔を生成し、その後水蒸気を吸収させることを特徴とするホログラム記録材料の作製方法。

【請求項2】 前記酸素空孔を生成する方法は、単結晶の育成時に、酸素の欠損した原料を用いることを特徴とする請求項1のホログラム記録材料の作製方法。

【請求項3】 前記酸素の欠損した原料は、前記光学結晶の原料全体の0.1mol.%から1.0mol.%までの範囲内で、金属銅を含むものであることを特徴とする請求項2記載のホログラム記録材料の作製方法。

【請求項4】 前記酸素空孔を生成する方法は、単結晶を少なくとも1000℃以上で前記単結晶の融点以下の温度で熱処理することを特徴とする請求項1記載のホログラム記録材料の作製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ホログラム記録材料の作製方法に係り、詳しくは、光情報処理の分野においてホログラフィー技術を基盤とする光制御部品の主たる材料であるホログラム記録材料を作製する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ある材料に光を当てると、屈折率が変化する現象をフォトリフラクティブ効果と称する。光の干渉縞を照射すると、この干渉縞の形そのままに屈折率が変調され、光照射を止めてもこの屈折率変調が保存されて一種の回折格子として働く。このような効果を示す材料は、ホログラフィー技術のなかで、ホログラムの記録媒体として利用されている。すなわち、フォトリフラクティブ効果を示す材料に、ホログラフィー技術で称するところの「物体光」と「参照光」を照射して、前記材料中に干渉縞を形成すると、干渉縞が材料の屈折率変調として記録される。記録された屈折率変調は、前記のように一種の回折格子であり、ホログラフィー技術で称するところの「ホログラム」である。前記参照光及び物体光の照射を止めた後、該参照光に相当する光を再び前記材料に照射すると（再生光を照射すると）、前記ホログラムによる回折現象で、前記物体光が再生される。

【0003】フォトリフラクティブ効果を示す材料としては、電気光学結晶として知られるニオブ酸リチウム、ニオブ酸ストロンチウムバリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム、タンタル酸ニオブ酸カリウムなどの単結晶などがある。そして、この材料の具体的な利用分野は、画像の記録や、近年注目されている位相共役光発生他、記録された回折格子の波長選択制御を利用したフィルターなどがある。

【0004】フォトリフラクティブ効果は、以下のような性質をもつ物質で観測される。

1) 電場によって屈折率が変調される現象即ち電気光学効果を発現すること。

2) キャリア（電子または正孔）を受け入れるトラップが存在すること。

3) このトラップに捕獲されたキャリアは物質中を動くことができないが、光を照射すると伝導帯または価電子帯に励起され、動き回ることができるようになること。

10 【0005】また、このような物質では、以下のようなプロセスにしたがってフォトリフラクティブ効果が発現する。キャリアには電子または正孔があるが、ここでは簡単のために電子のみの動きを示す。

1) 結晶材料中で干渉縞が形成される、従って材料中で光強度の強い（明るい）部分と光強度の弱い（暗い）部分が交互に縞状に形成される。

2) 明るい部分では、電子が伝導帯に光励起される。

3) 伝導帯に励起された電子は物質中を動き回り、いずれどこかでトラップに捕獲される。

20 4) 明るい部分では電子が励起されるために次第に電子の数が減る一方、暗い部分では新たに電子が捕獲されることはあっても励起されることはなく、次第に電子がたまってゆく。

5) このために明るい部分は正に帯電して暗い部分は負に帯電する（この変調された電荷を空間電荷と称する）。その結果、明るい部分と暗い部分との間で電場が発生する。この電場は干渉縞と同じ形に変調され、空間電場と称する。

30 6) 電場によって屈折率が変調される。これがホログラムであり、光を回折する作用をもつ。

【0006】ところが、フォトリフラクティブ効果によって形成された空間電荷に改めて光を照射すると、キャリアが再び励起されて物質中を動けるようになるため、せっかく形成した空間電荷即ちホログラムが消えてしまう。これは、常時光を照射する光スイッチやフィルターなどのデバイスでは致命的な問題であった。

40 【0007】このためにフォトリフラクティブ効果による空間電荷が光照射により消えないようにする「定着」技術がある。現在、市販されている光フィルターや光モニターには、熱定着と呼ばれる技術が用いられている。これらの素子にはフォトリフラクティブ材料のニオブ酸リチウム単結晶が用いられており、この結晶に含まれる水素イオン（水素原子核）を利用して熱定着を行っている。通常、結晶中の水素イオンは室温では殆ど動かないが、100℃程度に加熱すると動きやすくなる。ニオブ酸リチウム単結晶に光照射して予めホログラムを形成しておいてから加熱すると、水素イオンはこのホログラムの空間電場を打ち消すように動くため、元のホログラムと同じ形に水素イオンの濃度分布ができる。この状態で  
50 室温に戻すと、水素イオンは再び殆ど動かなくなり、水

素イオンの濃度分布は固定される。しかる後に一様に光を照射すると、電子または正孔による元の空間電荷は消え、水素イオンによるレプリカの空間電荷が浮かび上がる。電子や正孔が光を感じるのに対して水素イオンは光を感じないため、この水素イオンによる空間電荷は光を照射しても消えない。これが定着である。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の如きホログラムを得るためフォトリフラクティブ効果による空間電荷を定着する技術は、実は容易ではない。つまり、水素イオンを光学単結晶に含ませ、所望の濃度分布を得るのは容易ではない。殊に、フォトリフラクティブ効果を有するタンタル酸ニオブ酸カリウム単結晶は、特に、微量の銅を添加すると前記のトラップを増加させることができ、空間電場が大きくなるために効果が大きくなること、タンタルとニオブの量の比を適当に選ぶと、室温で2次の電気光学効果（電場の2乗に比例した屈折率変化が表われる現象）が大きくなり、この場合、結晶外部から印加する電場によって屈折率の変調の度合を自由に制御できることから光スイッチの材料として用いることができること、適度にリチウムを添加すると前記2次の電気光学効果を増加させる他結晶が割れにくくなること、などの極めて優れた特長を持つのであるが、そしてまた、定着に必要な水素イオンを得るために、普通に育成するだけで水素イオンを含む単結晶を900℃程度熱処理することにより、酸素となじむ水素イオンを水蒸気として熱処理中に結晶内に入り出させて水素イオンを増加させることができるが、単結晶育成の原料にある種の不純物が含まれると、水素イオンを含ませることが極めて難しくなる。

【0009】例えば、前述したように単結晶のカリウムの一部をリチウムで置換したり、あるいは銅を微量に添加することはフォトリフラクティブ効果を向上させるために非常に重要な要素技術であるが、この2つの添加物は、いずれも単結晶が水素イオンを取り込むのを著しく妨げる。図3および図4はこれらの事情を説明するものである。図3では、結晶育成の原料中のリチウムの量を変えて、得られた単結晶が含む水素イオンの濃度の変化を調べた。ここで、原料の $Ta_2O_5$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $K_2CO_3$ 、 $Li_2CO_3$ の粉末を混合して加熱、融解して徐冷して単結晶を育成したが、原料の混合比は $Ta_2O_5$ と $Nb_2O_5$ とは各々30.6mol.%と13.1mol.%に固定し、 $K_2CO_3$ と $Li_2CO_3$ とで残りの56.3mol.%とした。図3の横軸は $Li_2CO_3$ のmol.%である。

【0010】タンタル酸ニオブ酸カリウムの単結晶が水素イオンを含むとき、O-H bondによる波数約3500 $cm^{-1}$ の赤外光吸収が観測される。図3の縦軸は、分光器で光吸収スペクトルを測定し、吸収係数を波数軸で積分して得た値であり、単結晶中の水素イオンの濃度に比例する。この実験では純度の高い原料を用いたため、リ

チウムを添加しないときには高い水素イオン濃度が得られるものの、この図から $Li_2CO_3$ の混合比を増加させることにより、成長する単結晶中の水素イオン濃度が減少して0に近づくことが明らかである。

【0011】同様なことを銅についても行った。 $K_2CO_3$ を58.0mol.%、 $Ta_2O_5$ を29.4mol.%、 $Nb_2O_5$ を12.6mol.%の混合粉末を元にして、これに少量のCuO粉末を加えたものから単結晶を育成した。図4はその結果を、CuOのmol.%を横軸に、前記の積分吸収係数を縦軸に取ったものである。わずかなCuO添加でも水素イオン濃度が著しく減少することが分かる。従って、フォトリフラクティブ材料として有望なリチウム置換・銅ドーブのタンタル酸ニオブ酸カリウムには殆ど水素イオンは含まれず、熱定着を行うことはできない。そして、この単結晶を900℃程度で熱処理しても、水素イオンを含ませることはできなかった。

【0012】本発明は、上述の問題点に鑑み、水素イオンを結晶に確実に含ませるホログラム記録材料の作製方法を提供する。

#### 20 【0013】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成する本発明は、次の発明特定事項を有する。第1の発明は、タンタル、ニオブ、カリウム、酸素を主成分としてペロブスカイト型の結晶構造を持つ光学結晶を用いたホログラム記録材料の作製方法において、前記光学結晶中に酸素空孔を生成し、その後水蒸気を吸収させることを特徴とする。

【0014】第2の発明は、第1の発明にあって、前記酸素空孔を生成する方法として、単結晶の育成時に、酸素の欠損した原料を用いることを特徴とする。

【0015】第3の発明は、第2の発明にあって、前記酸素の欠損した原料として、前記光学結晶の原料全体の0.1mol.%から1.0mol.%までの範囲内で、金属銅を含むものであることを特徴とする。

【0016】第4の発明は、第1の発明にあって、前記酸素空孔を生成する方法として、単結晶を少なくとも1000℃以上で前記単結晶の融点以下の温度で熱処理することを特徴とする。

【0017】例えば、タンタル酸ニオブ酸カリウム単結晶に入り出する水素イオンについては、水蒸気という形で酸素と共に入り出することが考えられ、例えば酸素を含まない水素ガス中で熱処理を行なっても、単結晶中に水素イオンを含ませることは難しいことが判明した。つまり、水素イオンの出入りには酸素が非常に重要な役割を果たすと考えられる。このことから、単結晶中に酸素を受け入れる場所（酸素空孔）を生成すれば、そこに水蒸気を入れることで単結晶中の水素イオン濃度を増やせそうである。かかる鑑点からするとこれまでリチウムや銅を含むタンタル酸ニオブ酸カリウムに水素イオンを導入しにくいのは、酸素空孔濃度が非常に低いことによる

ことがわかった。したがって、酸素空孔を単結晶中に生成すれば、その後の水蒸気中での熱処理により簡単に水素イオンを導入することができることになる。

【0018】単結晶中に酸素空孔を生成するためにはさまざまな方法がある。一つは、酸素が欠損した原料を用いて単結晶を育成する方法である。例えば銅を添加した単結晶を育成しようとするとき、前に記載したCuOの代わりに金属銅を原料として用いる。このとき、結晶成長中の融液は酸素が欠乏しており、その結果成長する単結晶でも酸素が欠損する。もう一つには熱処理がある。酸化物を高温にさらすと酸素空孔の濃度が増加するのであるが、タンタル酸ニオブ酸カリウムの場合、前記のように900℃程度での熱処理では殆ど効果は期待できない。熱処理温度は少なくとも1000℃を超える必要があり、その結晶を育成した時の温度よりも高い温度が望ましい。この場合、単結晶の融点以上の温度で熱処理をすることはできないが、タンタル酸ニオブ酸カリウムはインコングメント（固体を融解して再び固化させると元の固体と異なる組成の固体が得られること）であることから固相から液相へ変る温度と液相から固相へ変る温度が大きく異なることとなり、融点は結晶析出温度よりもかなり高いため、結晶析出温度よりも高い温度での熱処理が可能である。更には別の方法として単結晶育成中の雰囲気水を素などの所謂還元雰囲気とする方法もある。

#### 【0019】

【発明の実施の形態】ここで、本発明の実施の形態について述べる。

<第1例>純粋なタンタル酸ニオブ酸カリウムを育成するための原料に、金属銅の粒を加えたものから単結晶を育成した。得られた単結晶はペロブスカイト型であることが確認された。図1に、得られた単結晶のO-Hボンドの積分吸収係数の銅添加量依存性を示す。参考のため、図4のデータを重ねてプロットした。単結晶中の銅の濃度が高い程オリジナルのホログラムの空間電荷が大きく、さらに水素イオンの濃度が高いほどレプリカのホログラムの空間電荷が大きくなることから、図1では右上方向が特性が優れることを示す。CuOの場合と同様に添加量増加にともなって水素イオン濃度の減少傾向が見られるものの、CuOよりも多い添加量でも高い水素イオン濃度が保たれている。これは、CuOの代わりに金属銅を原料とした場合、酸素の欠損のために成長するタンタル酸ニオブ酸カリウム単結晶中に過剰に酸素空孔が生成されたことを表わす。水素イオンは、主に結晶成長後に室温まで冷却するときに、周りの空気中の水蒸気が、この酸素空孔に入ることで結晶に取り込まれる。

【0020】<第2例>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に加えてLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とCuOの粉末を混合したものからタンタル酸ニオブ酸カリウム単結晶を育成した。得られた単結晶は、ペロブスカイト型の結晶構造であっ

た。この単結晶から第1例と同様にして試料を作製して水素イオン濃度を測定したところ、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とCuOの双方の添加の影響で測定精度ぎりぎりの濃度しか検出されなかった。水蒸気を飽和させたアルゴンガスの中で900℃にて3日熱処理を行ったが、顕著な水素イオン濃度増加は見られなかった。さらに、やはり900℃で真空中で熱処理した後に水蒸気を飽和させたアルゴンガスの中で熱処理を行ったが、水素イオン濃度増加は見られなかった。しかし、水蒸気を飽和させたアルゴンガスの中で1100℃に1日以上保持した後に、温度を800℃に下げてからそのまま10時間以上保持した結果、著しく水素イオン濃度を増加させることができた。その結果のO-Hボンド吸収スペクトルを、図2に単結晶育成直後のものと併せて示す。ここで、最後の熱処理において、1100℃の部分で主に酸素空孔生成を行い、800℃で単結晶に水蒸気を吸収させている。なお、1100℃という温度は、この単結晶を成長させたときの温度を既に超えており、融点に近い。従って、これ以上の温度での熱処理はきわめて難しい。1150℃まで加熱したところ、単結晶は融解してしまった。

【0021】以上述べたところでは、タンタル酸ニオブ酸カリウムを材料の基礎としており、このタンタル酸ニオブ酸カリウムとは、主としてタンタルとニオブとカリウムと酸素からなる化合物で、ペロブスカイト型の結晶構造を持つものの総称である。通常は、KTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub>からなる化学式で表記され、xは0から1の範囲内の数値をとる。従ってx=0やx=1の場合もタンタル酸ニオブ酸カリウムに含まれ、通常は前者をタンタル酸カリウム、後者をニオブ酸カリウムと称する。また実際にはKTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub>なる化学式で示される元素の比率は厳密に満たされるわけではなく、例えば、カリウムは10%近く過剰になったり、逆に欠損していてもペロブスカイト型の結晶構造を保つことがある。このような場合でも酸素空孔は必ず存在し、不純物が含まれることも当然である。従って本発明で取り扱う材料は、カリウムとタンタルとニオブと酸素が主要な構成元素であり、かつペロブスカイト型の結晶構造である全ての材料を含む。

【0022】フォトリフラクティブ効果を増大させるために若干の不純物を添加することは、よく行われる。例えば前記のように、カリウムの一部をリチウムで置換した材料は、純粋なタンタル酸ニオブ酸カリウムよりもフォトリフラクティブ特性に優れ、かつタンタル酸ニオブ酸カリウムよりも本発明の効果が顕著である。リチウムのみならず、ナトリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムといったアルカリ金属、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウムといったアルカリ土類金属は、カリウムを置換する元素の候補である。同様に、タンタルかまたはニオブの一部を遷移金属元素で置換することもできる。本発明で述

べた銅は、その一例であるが、その他にチタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄等の金属元素がよく用いられる。その他に、タンタルまたはニオブを置換する元素としては、元素周期表において原子数 21 のスカンジウムから 30 の亜鉛までの 1 列の元素群、原子数 39 イットリウムから 48 カドミウムまでの元素群、原子数 72 ハフニウムから 80 水銀までの 1 列の元素群、原子数 57 ランタンから 71 ラテチウムまでの希土類と称する元素群、原子数 89 アクチニウムから 103 ローレンシウムまでの元素群が置換の候補として挙げられる。他に、アルミニウム、シリコン、ガリウム、ゲルマニウム、インジウム、スズ、鉛、ビスマスを始め、同期表に記載された全ての元素にて、カリウムまたはタンタルまたはニオブの一部を置換した場合でも、ペロブスカイト型の結晶構造を保っているものは、本発明で扱うタンタル酸ニオブ酸カリウムに含まれる。これら全ての材料の単結晶について、本発明の方法で水素イオン濃度を増加させることができる。

【0023】 上述の場合、金属酸化物を用いて、金属元素を意図的に添加するにあたっては、酸化の度が小さい原料を添加するのがよい。例えば、鉄を添加するときは  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  よりも  $\text{FeO}$ 、 $\text{FeO}$  よりも金属鉄が効果的である。前記の置換元素において金属元素全てについて、一般的な原料である酸化物ではなく、金属として原料に添加することにより酸素の欠損した原料とすることができる。さらに、本発明の取り扱うタンタル酸ニオブ酸カリウムの主たる構成元素であるタンタル、ニオブ、カリウムについても、原料である  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  の一部を金属タンタル、金属ニオブ、金属カリウムで置き換えることによっても同様な効果が期待できる。

【0024】 フォトリフラクティブ効果を発現する材料には、タンタル酸ニオブ酸カリウム以外にもニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム、チタン酸バリウムなど、化学式  $\text{ABO}_3$  で表わされる酸化物、さらにこれと同類でタングステンブロンズ型の結晶構造をもつニオブ酸ストロンチウムバリウムなどの酸化物があるが、これらの材料についても本発明の効果が期待できる。また、タンタルとニオブとカリウムとリチウムと酸素を主たる構成元素とする結晶には、前記のペロブスカイト型の結晶構

造を持つもの以外に、タングステンブロンズ型の結晶構造をもつものも存在する。この材料においてもフォトリフラクティブ効果が観測され、本発明の効果が期待できる。

【0025】 また、上述の熱処理の条件に関しては、融点以下ならば、高ければ高いほど短時間で済むために  $1100^\circ\text{C}$  という温度を用いたが、これよりやや低い温度でも  $1000^\circ\text{C}$  以上ならば長時間熱処理すれば同様に酸素空孔濃度を増加させることができ、従って水素イオン濃度を増加させることができた。保持時間についても特に規定はなく、わずかな時間でも水素イオン濃度を向上させることができるが、長い程高い水素イオン濃度が得られる。さらに、雰囲気は酸素濃度が低いほうがよいが、これも規定されない。例えば、空気中で、 $1100^\circ\text{C}$  で熱処理を行って酸素空孔を生成した後に、急冷してから再び  $800^\circ\text{C}$  で湿ったアルゴン中で熱処理して水蒸気を吸収させたが、得られた水素イオン濃度は図 2 に記載のものよりも 10% 程度低いものの、十分な効果が観測された。

【0026】

【発明の効果】 以上説明したように本発明によれば、光学結晶中に酸素空孔を生成しその後水蒸気を吸収させることにより、水素原子核である水素イオンを結晶中に確実に含ませることができた。

【図面の簡単な説明】

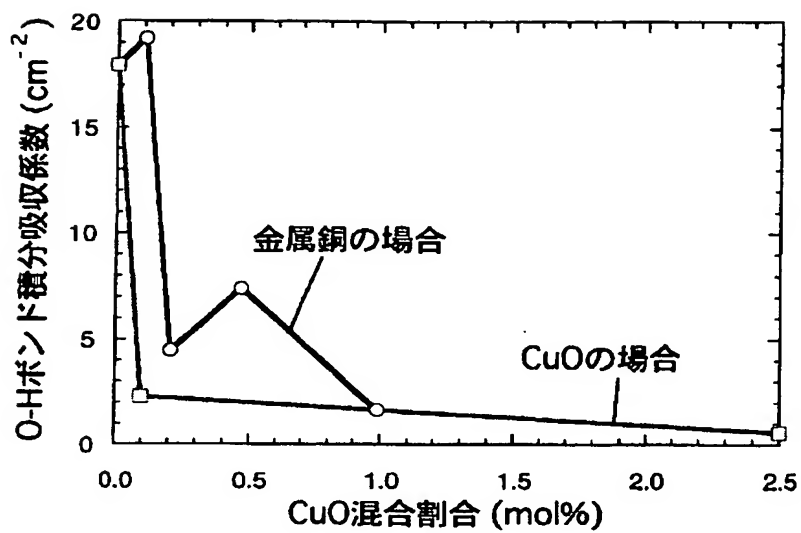
【図 1】 本発明のホログラム記録材料の製造方法の一つで、 $\text{CuO}$  の代わりに金属銅を銅イオン添加のための原料とし、これによって還元された状態のタンタル酸ニオブ酸カリウムの単結晶を育成する方法の効果を説明する図。

【図 2】 本発明のホログラム記録材料の製造方法の一つで、 $1133^\circ\text{C}$ 、湿ったアルゴン中で熱処理することによってタンタル酸ニオブ酸カリウム単結晶中に酸素空孔を生成する方法の効果を説明する図。

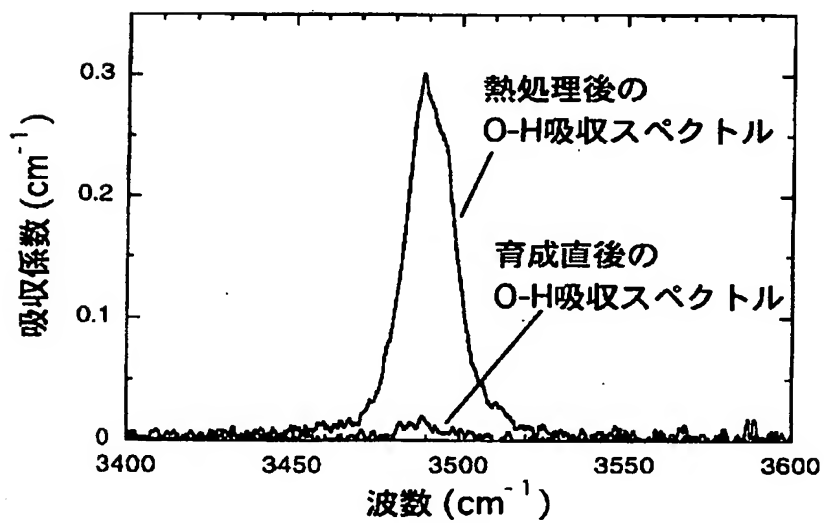
【図 3】 タンタル酸ニオブ酸カリウムの単結晶育成時の原料中の  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の割合に対する、成長した単結晶の水素イオン濃度の変化を表わす図。

【図 4】 タンタル酸ニオブ酸カリウムの単結晶育成時の原料中の  $\text{CuO}$  の割合に対する、成長した単結晶の水素イオン濃度の変化を表わす図。

【図1】

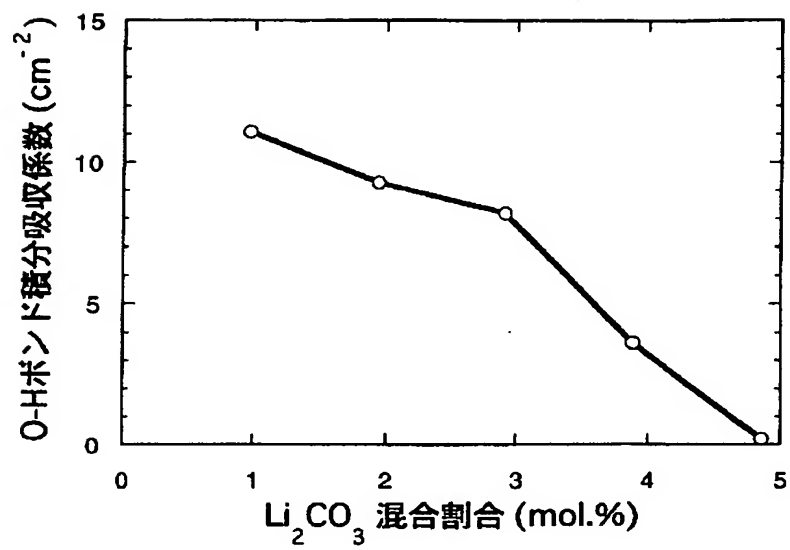


【図2】





【図3】



【図4】

